

STN Karlsruhe

L8 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN
 ACCESSION NUMBER: 1988-127115 [19] WPIDS
 DOC. NO. CPI: C1988-056855

TITLE: Poly-addn. prod. for use as dental impression material - contains polyether-, urethane-, and urea-gps. and alkoxy silyl end-gps., and is mixed with crosslinker and hardened with proton-donor.

DERWENT CLASS: A25 A96 D21 P32
 INVENTOR(S): MULLER, H P; SCHWABE, P; MUELLER, H P
 PATENT ASSIGNEE(S): (FARB) BAYER AG
 COUNTRY COUNT: 5
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN IPC
DE 3636974	A	19880505	(198819)*		5	
EP 269819	A	19880608	(198823)	GE		<--
JP 63112614	A	19880517	(198825)			
US 5118290	A	19920602	(199225)		5	A61C001-00
EP 269819	B1	19931201	(199348)	GE	9	C08G018-10<--
DE 3788340	G	19940113	(199403)			C08G018-10
ES 2046982	T3	19940216	(199411)			C08G018-10
CA 1327368	C	19940301	(199414)			C08G018-10
JP 2544407	B2	19961016	(199646)		6	A61K006-10

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 3636974	A	DE 1986-3636974	19861030
EP 269819	A	EP 1987-115236	19871017
JP 63112614	A	JP 1987-268359	19871026
US 5118290	A Div ex	US 1987-109343	19871015
		US 1989-304395	19890130
EP 269819	B1	EP 1987-115236	19871017
DE 3788340	G	DE 1987-3788340	19871017
		EP 1987-115236	19871017
ES 2046982	T3	EP 1987-115236	19871017
CA 1327368	C	CA 1987-550406	19871028
JP 2544407	B2	JP 1987-268359	19871026

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
DE 3788340	G Based on	EP 269819
ES 2046982	T3 Based on	EP 269819
JP 2544407	B2 Previous Publ.	JP 63112614

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1986-3636974 19861030
 REFERENCE PATENTS: A3...8824; EP 158893; EP 96249; No-SR.Pub; US 3632557; US 4374237

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: A61C001-00; A61K006-10; C08G018-10
 SECONDARY: A61K006-08; C08G018-12; C08G018-28; C08G018-48;
 C08G018-65; C08G018-73; C08G018-75; C08G018-83;
 C08L083-12

BASIC ABSTRACT:

DE 3636974 A UPAB: 19930923

THIS PAGE BLANK (USPTO)

STN Karlsruhe

Mainly linear polyaddn. prods. (I) of Mn 800-20,000 are claimed, having exclusively (cyclo)aliphatically-bound polyether gps. (25-90 pts. wt.), urethane gps. (0.5-10 pts. wt.) and urea-gps. (0.5-10 pts. wt.), and alkoxysilyl end-gps. -SiR₁R₂R₃ (1-25 pts. wt.) of the particular formula -NR-(CH₂)_n-SiR₁R₂R₃; R = H or -(CH₂)_n-SiR₁R₂R₃; R₁ = 1-4C alkoxy; R₂, R₃ = R₁, Me or Et; n = 1-6.

(I) are mfd. by reaction of 0.05-1.5 pts. wt. (cyclo)aliphatic diisocyanate (II) with 1 pt. wt. dihydroxy-polyether of Mn 300-6000 (III), opt. with addn. of 0-0.6 pt. wt. (cyclo)aliphatic diol of Mn 62-300, and reaction of the prepolymer obtd. with 0.02-0.4 pt. wt. alkoxysilylmonoamine (IV), opt. with 0-0.6 pt. wt. (cyclo)aliphatic prim. diamine of Mn 62-300; (IV) have formula HRN-(CH₂)_n-SiR₁R₂R₃. A mixt. (A) of (I) and crosslinker is claimed, and its prodn. by known methods; also a mixt. of (A) and at least catalytic amt. of a water/proton donor mixt. (B), in the wt. ratio from 1:0.01 to 1:40.

USE/ADVANTAGE - Mixt. of (A) and (B) is useful as a dental impression material (claimed). The prod. has good dimensional stability and plaster-compatibility, good reproduction of detail, biological acceptability, etc.

0/1

FILE SEGMENT: CPI GMPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A02-B; A05-G03; A10-E17; A10-E22A; D08-A06

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: 0 269 819
A2

(2)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(1) Anmeldenummer: 87115236.9

(2) Anmeldetag: 17.10.87

(5) Int. Cl.: C08G 18/10 , C08G 18/28 ,
C08G 18/73 , C08G 18/75 ,
C08G 18/83 , A61K 6/10 ,
C08G 18/48 , C08G 18/12

(3) Priorität: 30.10.86 DE 3636974

(4) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.06.88 Patentblatt 88/23

(6) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(7) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(7) Erfinder: MÜLLER, Hanns Peter, Dr.
Weizenfeld 36
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: Schwabe, Peter, Dr.
Dudweiler Strasse 17
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(8) Poly-(ether-urethan-harnstoff)Polyadditionsprodukte, Ihre Herstellung, Abmischung enthaltend
diese sowie Ihre Verwendung als Abformmassen.

(9) Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthal-
tende Polyadditionsprodukte mit Alkoxy-silylendgrup-
pen einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ein
Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von
Diisocyanaten mit Dihydroxypolyethern und Alkoxy-
silylmonoaminen, Abmischungen enthaltend diese
und ein Vernetzungsmittel, sowie die Verwendung
der Abmischung im Dentalbereich.

EP 0 269 819 A2

Poly-(ether-urethan-harnstoff)Polyadditionsprodukte, Ihre Herstellung, Abmischung enthaltend diese sowie ihre Verwendung als Abformmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltende Polyadditionsprodukte mit Alkoxsilylendgruppen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, eine Abmischung enthaltend die Polyadditionsprodukte und ein Vernetzer sowie ihre Verwendung zur Herstellung von dimensionsstabilen Abform-bzw. Dubliermassen, die insbesondere im Dentalbereich Anwendung finden.

Die Polyadditionsprodukte können insbesondere in Form von Pasten zur Herstellung genauer Abformungen bezahnter, teilbezahnter und unbهزahnter Kiefer sowie von Gipsmodellen eingesetzt werden. Die zu diesem Zweck eingesetzte Mischung besteht aus einem Mehrkomponentensystem, welches erhältlich ist durch Mischen des einen Vernetzer enthaltenden Polyadduktes mit einer Katalysatorkomponente und Wasser. Diese Mischung vernetzt bei Raumtemperatur oder Körpertemperatur schnell und bildet dabei den Abdruck.

Abformmassen, die im Dentalbereich Anwendung finden, sind an sich bekannt (vgl. z.B. R.G. Craig, Restorative Dental Materials, The C.V. Moosbe-Comp. St. Louis, Toronto, London, 1980. S. 1979 ff.). An derartige Materialien werden insgesamt sehr hohe Anforderungen gestellt:

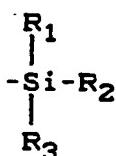
1. Angenehmer Geruch, Geschmack und ästhetisches Aussehen,
2. Die Massen dürfen keine toxischen oder irritierenden Bestandteile enthalten.
3. Die Massen müssen eine gute Lagerstabilität aufweisen.
4. Die Massen müssen wirtschaftlich herstellbar sein und präzise Abformungen ergeben.
5. Die Massen müssen leicht zu handhaben sein, ohne großen technischen Aufwand.
6. Die Härtungscharakteristik muß den klinischen Erfordernissen entsprechen.
7. Die ausgehärteten Massen müssen elastisch sein und dürfen sich nicht unter Zugbeanspruchung bleibend verformen.
8. Die ausgehärteten Massen müssen eine ausreichende Druckfestigkeit besitzen und dürfen nicht brechen.
9. Die ausgehärteten Massen müssen bei Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit solange dimensionsstabil sein, daß im Labor in angemessener Zeit exakte Gipsabdrücke hergestellt werden können.
10. Die ausgehärteten Massen dürfen keine Gipsschädigungen hervorrufen und müssen mit anderen Abformmaterialien kompatibel sein.

Die bekannten Abformmassen des Standes der

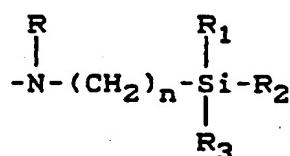
Technik erfüllen insgesamt nicht alle oben genannten Anforderungen. So weisen Alginat-Abformmassen durch schnelles Verdunsten des Wassers Schrumpf auf und versprüden.

- 5 Polysulfid-Abformmassen sind dunkel gefärbt und enthalten Blei- oder Kupferverbindungen als Beschleuniger.
- 10 Polyester-Abformmassen enthalten Ethyleniminer Vernetzer und Polysiloxan-Abformmassen ergeben auf Grund ihrer Hydrophobie gelegentlich fehlerhafte Abdrücke, bedingt durch Feuchtigkeit in der Mundhöhle.
- 15 Die vorliegende Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Abformmassen zu vermeiden und darüber hinaus vernetzbare Polyadditionsprodukte zur Verfügung zu stellen, die neben einer physiologischen Unbedenklichkeit auch alle anderen aufgeführten Anforderungen erfüllen.
- 20 Die vorliegende Erfindung betrifft somit Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltende Polyadditionsprodukte mit Alkoxsilylendgruppen einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht Mn von 800 - 20 000.
- 25 gekennzeichnet durch
- 30 a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 25 bis 90 Gew.-Teile, vorzugsweise von 50 bis 80 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,
- 35 b) einem Gehalt an Urethangruppen (-HN- C -O-) von
- 40 0,5 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,
- 45 c) einen Gehalt an Harnstoffgruppen -NH- C -NH- von 0,5 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 - 8 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt und
- 50 d) einen Gehalt an endständigen Alkoxsilylgruppen

BEST AVAILABLE COPY



von 1 bis 25 Gew.-Teile, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt, wobei die Alkoxyisilylgruppen im Polyaddukt über folgende Verbindungen eingebracht werden und folgende Formel aufweisen:



worin

n die Hahlen 1 bis 6, bevorzugt die Zahl 3 darstellt,

R Wasserstoff oder $-(CH_2)_n-SiR_1 R_2 R_3$ bedeutet.

$R_1 C_1-C_4$ -Alkoxy, bevorzugt Methoxy oder Ethoxy bedeutet,

R_2 und R_3 die gleiche Bedeutung wie R_1 , aufweisen und zusätzlich die Methyl- oder Ethylgruppe darstellen.

Die erfindungsgemäßen Polyadditionsprodukte können hergestellt werden, indem man aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate mit Dihydroxypolyethern des mittleren Molgewichtsbereiches Mn von 300 bis 6000 umsetzt, wobei man gegebenenfalls zusätzlich noch aliphatische und/oder cycloaliphatische zweiwertige Alkohole eines mittleren Molgewichtes Mn von 62 bis < 300 zusetzt, und die erhaltenen Prepolymeren mit Alkoxyisilylmonoaminen umsetzt, wobei man gegebenenfalls noch aliphatisch und/oder cycloaliphatische Diamine mit primären Aminogruppen mit einem Molekulargewicht Mn von 60 bis 300 mitverwenden kann, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Alkoxyisilylmonoamine der Formel



mit den oben näher bezeichneten Bedeutungen zusetzt, wobei man ferner

b) pro 1 Gew.-Tl. Dihydroxypolyether - 0,05 Bis 1,5 bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Tl. des Diisocyanates,

5 -0 bis 0,6, bevorzugt 0 bis 0,2 Gew.-Tl. des zweiwertigen Alkoholes,

-0,02 bis 0,40, bevorzugt 0,05 bis 0,2 Gew.-Tl. des Alkoxyisilylmonoamins und

-0 bis 0,6, bevorzugt 0 bis 0,2 Gew.-Tl. des Diamins, einsetzt.

10 Die Umsetzung der Komponenten erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 150°C, bevorzugt von 60 bis 120°C.

15 Die gegebenenfalls eingesetzten Diamine dienen zur Einstellung des jeweils gewünschten Molekulargewichtes.

20 Geeignete Diisocyanate sind insbesondere solche mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen der Formel Q-(NCO)₂, in welcher Q für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen bzw. gemischt aliphatisch-cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen steht.

25 Beispiele derartiger Diisocyanate sind Ethylen-diisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan bzw. beliebige Gemische derartiger Diisocyanate. Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren cycloaliphatische bzw. gemischt aliphatisch-cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt. Besonders bevorzugt ist 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat).

30 Geeignete Dihydroxypolyether sind ebenfalls solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, hergestellt. Vielfach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether) primäre OH-Gruppen aufweisen.

35 Geeignete Diamine sind vorzugsweise primäre Aminogruppen aufweisende aliphatische, cycloaliphatische oder gemischt aliphatisch-cycloaliphatische Diamine des Molekulargewichtsbereichs 60 bis 300. Beispiele sind Ethylen diamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan

oder 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan (Isophorondiamin). Ganz besonders bevorzugt werden 4,4'-Diaminocyclohexylmethan oder das zuletzt genannte Isophorondiamin eingesetzt.

Als zweiwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylen glykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 3-Methylpentandiol-(1,5), ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglycole, Dipropylenglykol, Polypropylenglycole, Dibutylenglykole und Polybutylenglykole in Frage.

Geeignete Monoamine sind ebenfalls bekannt, hierbei handelt es sich vorzugsweise um die technisch gut zugänglichen γ -Aminopropyl-tri-C₁-C₄-alkoxysilane bzw. um Bis-(3-C₁-C₄-alkoxysilylpropyl)-amine, ganz besonders bevorzugt ist γ -Aminopropyl-triethoxysilan.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Abmischung des geschilderten Polyadditionsproduktes mit einem Vernetzungsmittel, wobei als Vernetzungsmittel bevorzugt Tetrakiselsäureester, insbesondere Tetraethoxysilan, und Polyalkoxypolysiloxane verwendet werden.

Bezogen auf 1 Gewichtsteil des Polyadditionsproduktes können 0,01 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gewichtsteile des Vernetzungsmittels eingesetzt werden.

Die Herstellung dieser Mischung erfolgt in einer dem Fachmann bekannten Weise, beispielsweise durch Mischen der Komponenten bei Raumtemperatur gegebenenfalls bei mäßig erhöhter Temperatur bis 60°C.

Für den Einsatz des erfindungsgemäßen Polyadditionsproduktes zu Dentalzwecken ist es empfehlenswert, der Abmischung bestehend aus Polyadditionsprodukt und Vernetzungsmittel noch einen Katalysator und Wasser zuzusetzen, damit die Vernetzung beschleunigt wird. Speziell Abformmassen, die in der Mundhöhle eines Patienten eingesetzt werden, sollten schnell dimensionsstabil aushärten.

Die Erfindung betrifft somit weiterhin Mischungen aus

A. der oben beschriebenen Abmischung des erfindungsgemäßen Polyadditionsproduktes mit einem Vernetzungsmittel und

B. in Gewichtsmengenverhältnissen von 1:0,01 bis 1:40 Wasser und Protonenspendern, bevorzugt von 1:0,05 bis 1:1, wobei in der Mischung die Komponente B mindestens in katalytischen Mengen anwesend sein muß.

Die Menge an Komponente B sollte bevorzugterweise nicht 40 Gew.-% überschreiten, wobei die gegebenenfalls mitbenutzten Füllstoffmengen unberücksichtigt bleiben.

Sowohl die Komponente A also auch die Komponente B können weitere übliche Hilfs-und/oder Zuschlagstoffe enthalten.

Unter Hilfs-und/oder Zuschlagsstoffen versteht man beispielsweise Paraffine, Emulgatoren, Glycerin, Sorbit, Füllstoffe, z.B. Quarz-Cristobalitmehle, Calciumsulfat, Diatomeenerde, Silikate, gefülltes und pyrogenhergestelltes Siliciumdioxid mit unbefleckter oder beladener Oberfläche.

Farbstoffe können zur Unterscheidung der Komponenten A und B eingesetzt werden, damit keine Verwechslungen beim Abmischen auftreten.

Weiterhin ist es zweckmäßig, Indikatoren z.B. Bromphenolblau zur Mischkontrolle zu verwenden. Solche Indikatoren zeigen an, wann das Abmischen der Komponenten A und B beendet werden kann. Das Ende wird durch Farbumschlag angezeigt.

Unter den Protonenspendern versteht man organische und/oder anorganische Säuren wie saure Ionenaustauscher, Phosphorsäure, Dibutylphosphorsäure, verd. Schwefelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Adipinsäure, etc. Bevorzugt ist die Weinsäure.

Die gebrauchsfähige Abformmasse härtet dann - je nach Einstellung - innerhalb der bei der Anwendung üblichen Zeit - abhängig von der Umgebungstemperatur - zu einem jedes Detail genau wiedergebenden elastischen Material aus.

Von dem ausgehärteten Material lassen sich Gipsmodelle oder Abformungen mit handelsüblichen Abformmassen herstellen.

Es ist als äußerst überraschend anzusehen, daß die erfindungsgemäßen Formulierungen Abformmassen ergeben, die beim Wiederabformen z.B. mit Gips keine Gipsschädigungen hervorrufen und daß die ausgehärteten Massen, obwohl sie Wasser enthalten, über einen längeren Zeitraum dimensionsstabil bleiben als vergleichsweise Hydrokolloide.

Die erfindungsgemäßen Massen zeichnen sich weiterhin dadurch aus, daß sie metallfrei aushärten und das vernetzte Material von eventuell vorhandener Feuchtigkeit gut benetzt wird.

Beispielhaft sei folgende Zusammensetzung der Komponente A erwähnt:

100 Gew.-Teile der Komponente A enthalten
a) 20-50 Gew.-Teile erfindungsgemäßes Polyadditionsprodukt,

- b) 5-30 Gew.-Teile Tetraethoxysilan,
- c) 0-15 Gew.-Teile Paraffine,
- d) 0-70 Gew.-Teile Füllstoffe,
- e) 0-5 Gew.-Teile Emulgator,
- f) 0,01 Gew.-Teile Indikator, beispielhaft folgende der Komponente B:

100 Gew.-Teile der Komponente B enthalten

BEST AVAILABLE COPY

- g) 5-30 Gew.-Teile organische oder anorganische Säuren,
 h) 0,1-10 Gew.-Teile Wasser,
 i) 0-10 Gew.-Teile Emulgator,
 k) 0-10 Gew.-Teile Glycerin,
 l) 0-70 Gew.-Teile Füllstoffe,
 m) 0-10 Gew.-Teile Paraffine.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1

800 g (0,4 Mol OH) eines linearen Polyethers des MG 4000 (hergestellt durch Polyaddition von 87 Gew.-Tilen Propylenoxid auf Propylenglykol und anschließender Polyaddition von 13 Gew.-Tilen Ethylenoxid) werden 30 Minuten bei 120°C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Danach werden dem Ansatz 88,8 g (0,8 Mol NCO) Isophorondiisocyanat (im folgenden IPDI genannt) zugefügt und das ganze 3 Std. bei 120 bis 140°C unter Stickstoff gerührt. Anschließend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren bestimmt:

NCO gef.: 1,70 %

NCO ber.: 1,89 %.

Zu dem Prepolymeren werden dann 88,4 g (0,4 Mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan unter Röhren und Stickstoff bei 30°C innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Dabei erwärmt sich die Mischung auf 50°C. Man lässt anschließend bei 60°C 30 Minuten reagieren. Im resultierenden Polyurethan-polyharnstoff lässt sich IR-spektroskopisch kein NCO mehr nachweisen. Man erhält auf diese Weise nach Abkühlen ein fast farbloses, klares, viskoses Produkt mit einem Gehalt an -NH-CO-NH-: 1,237 Gew.-% und einem Gehalt an endständigen Alkoxyethylgruppen : 6,22 Gew.-%.

Beispiel 2

1000 g (0,5 Mol OH) eines linearen Polyethers des MG 4000 (hergestellt durch Polyaddition von 70 Gew.-Tilen Propylenoxid auf Propylenglykol und anschließender Polyaddition von 30 Gew.-Tilen Ethylenoxid) werden wie in Beispiel 1 entwässert. Bei 40°C werden dem Ansatz 111 g (1 Mol NCO) IPDI in einem Guß zugegeben und anschließend 1 Tropfen Zinnktoat. Unter Röhren und Stickstoff wird der Ansatz auf 110°C geheizt und 40 Min. bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren bestimmt:

NCO gef.: 1,69 %

NCO ber.: 1,89 %.

Nach Abkühlen auf 60°C tropft man unter

- Röhren und Stickstoff 110,5 g (0,5 Mol) 3-Aminopropyl-triethoxysilan innerhalb von 10 Min. ein. Dabei erwärmt sich der Ansatz auf 75°C. Man lässt den Ansatz ohne weitere Heizung 30 Min. nachreagieren. Im resultierenden Polyurethan-polyharnstoff ist IR-spektroskopisch kein freies NCO mehr nachweisbar. Der Polyurethan-polyharnstoff ist farblos, klar und gut gießfähig mit einem Gehalt an -NH-CO-NH-: 2,37 Gew.-% und einem Gehalt an endständigen Alkoxyethylgruppen : 6,22 Gew.-%.

Beispiel 3

- 1000 g (1 Mol OH) eines linearen Polyethers des MG 2000 (hergestellt durch Polyaddition von gleichen Gew.-Tilen Propylenoxid und Ethylenoxid auf Propylenglykol) werden wie im Beispiel 1 entwässert. Bei 80°C werden dem Ansatz 166,5 g (1,5 Mol NCO) IPDI in einem Guß zugegeben und anschließend 1 Tropfen Zinnktoat. Unter Stickstoff wird der Ansatz bei 120°C 4 Std. gerührt. Anschließend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren bestimmt:

NCO gef.: 1,79 %.

NCO ber.: 1,80 %.

Nach Abkühlen auf 60°C tropft man unter Röhren und Stickstoff 110,5 g (0,5 Mol) 3-Aminopropyl-triethoxysilan zu. Danach ist der Ansatz NCO frei. Der Polyurethan-polyharnstoff ist eine farblose, klare, hochviskose Flüssigkeit mit einem Gehalt an -NH-CO-NH-: 2,27 Gew.-% und einem Gehalt an endständigen Alkoxyethylgruppen von 5,95 Gew.-%.

35

Beispiel 4

- Man verfährt wie im Beispiel 3 beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß dem resultierenden Polyurethan-polyharnstoff nach der Herstellung 639 g Tetraethoxysilan zugegeben werden. Die homogene Mischung ist klar, farblos und besitzt eine Viskosität $\eta_{25^\circ\text{C}}$: 2016 mPas.

Die gebrauchsfertige Mischung enthält 1,51 Gew.-% -NH-CO-NH- und 3,96 Gew.-% endständig gebundene Alkoxyethylgruppen und zusätzlich 50 Gew.-% Tetraethoxysilan.

50

Beispiel 5

- In einem Planetenmischwerk wird unter Verwendung des in Beispiel 3 beschriebenen Polyurethan-polyharnstoffs eine erfindungsgemäße Abformmasse folgendermaßen hergestellt:

Komponente A

30 Gew.-Tie. Polyurethan-polyharnstoff aus Beispiel 3
 15 Gew.-Tie. Tetraethoxysilan
 11 Gew.-Tie. Paraffin
 41 Gew.-Tie. Füllstoff
 2,99 Gew.-Tie. Emulgator
 0,01 Gew.-Tie. Indikator

werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt.
 Die Mischzeit bei 25°C beträgt 30 Min. bei 50 U/Min.

Komponente B
 25 Gew.-Tie. 15 %ige Weinsäure
 4 Gew.-Tie. Wasser
 10 Gew.-Tie. Emulgator
 3 Gew.-Tie. Glycerin
 4 Gew.-Tie. Paraffin
 54 Gew.-Tie. Füllstoffe

werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt.
 Die Mischzeit bei 25°C beträgt 30 Min. bei 50 U/Min.

Gleiche Gewichtsteile der Komponenten A und B werden intensiv vermischt und vernetzen zu einem elastischen Material innerhalb von 3 Minuten.

Die physikalischen Werte des Materials, gemessen nach ISO 4823, sind wie folgt:

Verarbeitungszeit : 2,5 Min.

Konsistenz : 45 mm

Bleibende Deformation : 2,3 %

Die Dimensionsänderung, gemessen nach ADA 19 bei Trockenlagerung, beträgt:

nach 6 Minuten : 0,6 %

nach 10 Minuten : 1,1 %

nach 120 Minuten : 2,2 %.

Die elastische Verformung, gemessen nach ADA 19, beträgt 9 %.

Zum Vergleich :

Die Dimensionsänderung einer Hydrokolloidabformmasse, kann bei Trockenlagerung nicht gemessen werden, da diese zu schnell austrocknen und unter Schrumpfung versprüden.

Beispiel 6

In einem Planetenmischwerk wird unter Verwendung des in Beispiel 3 beschriebenen Polyurethan-polyharnstoffs eine erfindungsgemäße Abformmasse folgendermaßen hergestellt:

Komponente A

50 Gew.-Tie. Polyurethan-polyharnstoff aus Beispiel 2

2 Gew.-Tie. Aerosil (SiO_2)
 43 Gew.-Tie. Füllstoff (Quarzmehl)
 5 Gew.-Tie. Emulgator
 0,05 Gew.-Tie. Indikator (Bromphenolblau)

5 werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt.
 Die Mischzeit bei 25°C beträgt 30 Min. bei 50 U/Min.

10 Komponente B
 3 Gew.-Tie. 1 M HCl in Wasser
 12 Gew.-Tie. Emulgator
 17 Gew.-Tie. Glycerin
 10 Gew.-Tie. Paraffin (Vaseline)
 15 55 Gew.-Tie. Füllstoffe (Quarzmehl)
 3 Gew.-Tie. Aerosil (SiO_2)

werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt.
 Die Mischzeit bei 25°C beträgt 30 Min. bei 50 U/Min.

20 Gleiche Gewichtsteile der Komponenten A und B werden intensiv vermischt und vernetzen zu einem elastischen Material innerhalb von 5 Minuten.
 Die physikalischen Werte des Materials, gemessen nach ISO 4823, sind wie folgt:

Verarbeitungszeit : 4 Min.

Bleibende Deformation: 1,1 %

30 Verträglichkeit mit Gips: keine Veränderungen
 Die Dimensionsänderung, gemessen nach ADA 19 bei Trockenlagerung, beträgt:
 nach 24 Stunden : 0,2 %

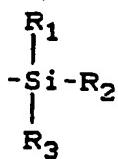
35

Ansprüche

40 1. Ether-, Urethan-und Harnstoffgruppen enthaltende Polyadditionsprodukte mit Alkoxyisilylendgruppen einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan-und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht Mn von 800 - 20 000.

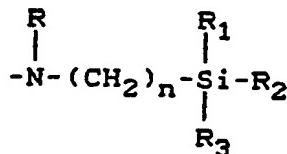
- 45 gekennzeichnet durch
- 50 a) einen Gehalt von Polyethergruppen von 25 bis 90 gew.-Teilen,
 - 55 b) einen Gehalt von Urethangruppen (-HN- C -O-) von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen,
 - 55 c) einen Gehalt von Harnstoffgruppen -NH- C -NH- von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen,
 - 55 d) einen Gehalt von endständigen Alkoxyisilylgruppen

BEST AVAILABLE COPY



von 1 bis 25 Gew.-Teilen

und wobei die Alkoxyisilylgruppen im Polyaddukt über folgende Verbindungen eingebracht werden und folgende Formel aufweisen:



worin

n die Zahlen 1 bis 6 darstellt,

R Wasserstoff oder $-(CH_2)_n-SiR_1 R_2 R_3$ bedeutet,

$R_1 C_1 -C_4$ -Alkoxy bedeutet,

R_2 und R_3 die gleiche Bedeutung wie R_1 aufweisen und zusätzlich die Methyl-oder Ethylgruppe darstellen.

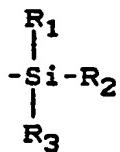
2. Polyadditionsprodukte gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch

a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 50 bis 80 Gew.-Teilen,

b) einen Gehalt an Urethangruppen ($-HN-C-O-$) von 1 bis 8 Gew.-Teilen,

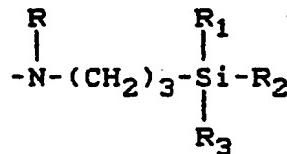
c) einen Gehalt an Harnstoffgruppen $-NH_2-NH-$ von 1 - 8 Gew.-Teilen und

d) einen Gehalt an endständigen Alkoxyisilylgruppen



von 2 bis 10 Gew.-Teilen.

3. Polyadditionsprodukte gemäß Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Alkoxyisilylgruppen im Polyaddukt über folgende Verbindungen eingebracht werden, die folgende Formel aufweisen:



worin

10 R Wasserstoff oder $-(CH_2)_n-SiR_1 R_2 R_3$ bedeutet,

R_1 Methoxy oder Ethoxy bedeutet,

R_2 und R_3 die gleiche Bedeutung wie R_1 aufweisen und zusätzlich die Methyl-oder Ethylgruppe darstellen.

4. Verfahren zur Herstellung von Ether-, Urethan-und Harnstoffgruppen enthaltenden Polyadditionsprodukten mit Alkoxyisilylendgruppen einer Überwiegen linearer Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan-und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht Mn von 800 - 20 000 indem man aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate mit Dihydroxypolyethern des mittleren Molgewichtsbereiches Mn von 300 bis 6000 umsetzt, wobei man gegebenenfalls zusätzlich noch aliphatische und/oder cycloaliphatische zweiwertige Alkohole eines mittleren Molgewichtes Mn von 62 bis < 300 zusetzt, und die erhaltenen Prepolymeren mit Alkoxyisilylmonoaminen umsetzt, wobei man gegebenenfalls noch aliphatische und/oder cycloaliphatische Diamine mit primären Aminogruppen mit einem Molekulargewicht Mn von 60 bis 300 mitverwenden kann,

35 dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Alkoxyisilylmonoamine der Formel



40 mit den oben näher bezeichneten Bedeutungen zusetzt, wobei man ferner

b) pro 1 Gew.-Teil Dihydroxypolyether

45 -0,05 bis 1,5 Gew.-Teile des Diisocyanates,

-0 bis 0,6 Gew.-Teile des zweiwertigen Alkoholes,

50 -0,02 bis 0,40 Gew.-Teile des Alkoxyisilylmonoamins und

-0 bis 0,6 Gew.-Teile des Diamins,

55 einsetzt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man

pro 1 Gew.-Teile Dihydroxypolyether
-0,1 bis 0,5 Gew.-Teile des Diisocyanates,
-0 bis 0,2 Gew.-Teile des zweiseitigen
Alkoholes, 5
-0,05 bis 0,2 Gew.-Teile des Alkoxsilylmono-
mins und
-0 bis 0,2 Gew.-Teile des Diamins, 10

einsetzt.

6. Verfahren gemäß Ansprüchen 4 und 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei
Temperaturen von 20 bis 150°C erfolgt. 15

7. Abmischung eines Polyadditionsproduktes
gemäß Ansprüchen 1 - 3 mit einem Vernetzungs-
mittel.

8. Abmischung gemäß Anspruch 7 enthaltend
0,01 bis 5 Gew.-Teile eines Vernetzungsmittels,
bezogen auf 1 Gew.-Teil Polyadditionsprodukt. 20

9. Abmischung gemäß Anspruch 7 enthaltend
0,1 bis 1 Gew.-Teil eines Vernetzungsmittels, bezo-
gen auf 1 Gew.-Teil Polyadditionsprodukt.

10. Verfahren zur Herstellung einer Abmi-
schung eines Polyadditionsproduktes und eines
Vernetzungsmittels dadurch gekennzeichnet, daß
man die Komponenten in bekannter Weise mischt. 25

11. Mischung enthaltend A eine Abmischung
gemäß Ansprüche 7 bis 9 und B eine Abmischung
enthaltend Wasser und Protonenspender in
Gewichtsmengenverhältnissen von 1:0,01 bis 1:40,
wobei die Komponente B mindestens in katalytisch
wirkenden Mengen anwesend sein muß. 30

12. Mischung gemäß Anspruch 11 enthaltend
als Komponente B eine Abmischung von Wasser
und Protonenspendern in Gewichtsmengen-
verhältnissen von 1:0,05 bis 1:1. 35

13. Verwendung der Mischung gemäß An-
sprüche 11 und 12 als Abformmasse im Dentalbe-
reich. 40

45

50

55

BEST AVAILABLE COPY